

**(54) ELECTROLESS PLATING METHOD TO HIGH-POLYMER MOLDING BY USING ULTRAVIOLET LASER**

(11) 4-183873 (A) (43) 30.6.1992 (19) JP  
 (21) Appl. No. 2-313252 (22) 19.11.1990  
 (71) AGENCY OF IND SCIENCE & TECHNOL (72) HIROYUKI NIINO(1)  
 (51) Int. Cl.<sup>5</sup> C23C18/20, C23C18/32, C23C18/38

**PURPOSE:** To selectively form secure and uniform electroless plating films on parts irradiated with a UV laser beam of a specific wavelength by irradiating a high-polymer molding with this laser beam to treat the surface, then subjecting the molding to electroless plating.

**CONSTITUTION:** The high-polymer molding is irradiated with the UV laser beam of  $\leq 400\text{nm}$  wavelength, by which its surface is treated. Impurities, such as residues, are removed from the high-polymer surface in this way and the structural characteristics and functionality of the surface are improved. The high-polymer molding is thereafter subjected to the electroless plating. The plating films are precisely and uniformly formed selectively on the surface irradiated with the laser in this way. The above-mentioned method is the working method suitable for executing the electroless plating of copper, nickel, etc. For example, polyphenylene sulfide, polyether ether ketone, etc., are used as the above-mentioned high-polymer molding.

**(54) SURFACE TREATMENT OF COPPER AND COPPER ALLOY**

(11) 4-183874 (A) (43) 30.6.1992 (19) JP  
 (21) Appl. No. 2-310740 (22) 17.11.1990  
 (71) SHIKOKU CHEM CORP (72) TAKASHI YOSHIOKA(2)  
 (51) Int. Cl.<sup>5</sup> C23C22/52, C23C22/63

**PURPOSE:** To uniformly form a chemical conversion film having excellent heat resistance on the surface of copper and copper alloy by bringing the surface of the copper and copper alloy into contact with an aq. soln. contg. specific benzimidazole compd., org. acid and a specific ratio of lead ions.

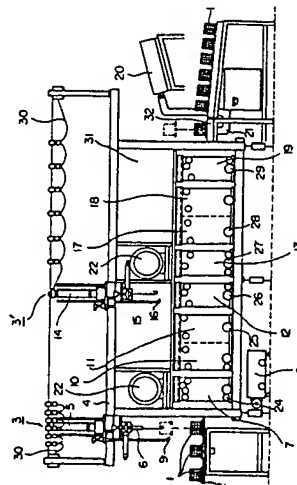
**CONSTITUTION:** The surface of the copper and copper alloy is brought into contact with the aq. soln. contg. the benzimidazole compd., the org. acid and the lead ions. The benzimidazole compds. having  $\geq 3\text{C}$ , more preferably about 5 to 9C alkyl groups in at least the 2-position, for example, 2-propyl-5-methyl benzimidazole, etc., are used as the above-mentioned benzimidazole compd. This compd. is preferably added at about 0.01 to 15%. Formic acid, etc., are added at 0.01-15% as the above-mentioned org. acid. The above-mentioned lead ions are made into about  $\geq 50\text{ppm}$ , more preferably about 200 to 5000ppm concn. and the supply source thereof is preferably lead nitrate or lead acetate. A copper compd. or zinc compd. may be further added at need to the above-mentioned aq. soln. The chemical conversion film having the excellent heat resistance is formed on the copper and copper alloy surface by the above-mentioned surface treatment.

**(54) BLACKENING DEVICE**

(11) 4-183875 (A) (43) 30.6.1992 (19) JP  
 (21) Appl. No. 2-310909 (22) 16.11.1990  
 (71) KIORITZ CORP (72) KAZUO HARADA(2)  
 (51) Int. Cl.<sup>5</sup> C23C22/73

**PURPOSE:** To safely form triiron tetroxide films having high quality with high efficiency by subjecting members which are to be treated and are transported by means of a conveyor to preheating after a degreasing treatment and rinsing, then to a blackening treatment by alkaline chemical conversion and washing and preheating these members then drying by but wind.

**CONSTITUTION:** The members to be treated are housed into a net basket 1 and the basket is lifted from a turn table 2 by means of a lifting arm 6 and is transported by the conveyor 3. The above-mentioned members to be treated are subjected to the degreasing treatment in a degreasing tank 7 equipped with an oil separator 8 and are taken out of the tank. After the members are rinsed by the water injected from nozzles 9, the members are rinsed in rinsing tanks 10, 11. The members are thereafter immersed into a 1st hot water tank 12 and are preheated. The basket is lifted by means of another lifting arm 15 and is transported by means of the conveyor 3'. The members to be treated are subjected to the blackening treatment to form the triiron tetroxide ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) films on the surfaces in an alkaline chemical conversion tank 13. The members after such treatment are rinsed by spray nozzles 16 and in rinsing tanks 17, 18 and are preheated in a 2nd hot water tank 19. The preheated members are completely dried in a short period of time by the hot wind from a hot wind generator 20 in an ejection section 32.



Patent Number: JP4-183873

Publication date: 1992-06-30

Inventor(s): NIINO HIROYUKI et al.

Applicant(s): AGENCY OF IND. SCIENCE & TECHNOLOGY

Application Number: JP2-313252

Filing Date: 1990-11-19

IPC Classification: C23C 18/20; C23C 18/32; C23C 18/38

Title: ELECTROLESS PLATING METHOD TO HIGH-POLYMER MOLDING BY USING ULTRAVIOLET LASER

#### ABSTRACT

##### PURPOSE:

To selectively form secure and uniform electroless plating films on parts irradiated with a UV laser beam of a specific wavelength by irradiating a high-polymer molding with this laser beam to treat the surface, then subjecting the molding to electroless plating.

##### CONSTITUTION:

The high-polymer molding is irradiated with the UV laser beam of  $\leq 400\text{nm}$  wavelength, by which its surface is treated. Impurities, such as residues, are removed from the high-polymer surface in this way and the structural characteristics and functionability of the surface are improved. The high-polymer molding is thereafter subjected to the electroless plating. The plating films are precisely and uniformly formed selectively on the surface irradiated with the laser in this way. The above-mentioned method is the working method suitable for executing the electroless plating of copper, nickel, etc. For example, polyphenylene sulfide, polyether ether ketone, etc., are used as the above-mentioned high-polymer molding.

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平4-183873

⑬ Int. Cl.<sup>5</sup>C 23 C 18/20  
18/32  
18/38

識別記号

A

庁内整理番号

6919-4K  
6919-4K  
6919-4K

⑭ 公開 平成4年(1992)6月30日

審査請求 有 請求項の数 4 (全4頁)

⑮ 発明の名称 紫外レーザーを用いた高分子成形品への無電解めつき方法

⑯ 特 願 平2-313252

⑰ 出 願 平2(1990)11月19日

⑱ 発 明 者 新 納 弘 之 茨城県つくば市東1丁目1番地 工業技術院化学技術研究所内

⑲ 発 明 者 矢 部 明 茨城県つくば市東1丁目1番地 工業技術院化学技術研究所内

⑳ 出 願 人 工業技術院長 東京都千代田区霞が関1丁目3番1号

㉑ 指定代理人 工業技術院化学技術研究所長

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

紫外レーザーを用いた高分子成形品への無電解めつき方法。

## 2. 特許請求の範囲

- (1) 高分子成形品に波長400nm以下の紫外レーザー光を照射し、該高分子成形品の表面を処理することで、無電解めつきを行う加工法。
- (2) 特許請求の範囲第1項記載の方法において、無電解めつきとして銅めつきを行う加工法。
- (3) 特許請求の範囲第1項記載の方法において、無電解めつきとしてニッケルめつきを行う加工法。
- (4) 特許請求の範囲第1項記載の方法において、高分子成形品としてポリフェニレンサルファイド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルイミド、ポリスルホン、ポリイミド、ポリエステル、ポリオレフィン、ポリアクリレート、ポリ塩化ビニル、フッ素含有高分子及びエポキシ樹脂に対して行う加工法。

## 3. 発明の詳細な説明

## 〔発明の目的と利用分野〕

本発明は高分子成形品の加工方法に係わり、特に、紫外レーザー光を照射し、残渣等の不純物を高分子表面に残すことなく、表面の構造特性や機能性を向上させた後、レーザー照射表面に選択的に無電解めつきを行う新規な加工法である。紫外レーザーを用いた高分子表面の加工法は、レーザーがエネルギー及び位置制御性に優れているために、極めて効果的に精密で均一なめつき膜をレーザー照射部分だけに作製することができる。本発明は、樹脂表面の構造特性や機能性の向上に関するものである。ここでいう高分子成形品とは、フィルム、シート、繊維、繊維強化樹脂、樹脂成形品等を指す。

## 〔発明の背景〕

S. ラザレらは (S. Lazare, R. Srinivasan, J. Phys. Chem., Vol. 90, 2124 (1986).), 高分子フィルムの表面を、エキシマレーザーなどの高強度紫外レーザーで特定部位を照射すると、照射

以後に容易に照射表面が改質され、現像工程等の後処理を行うことなく、直接に形態学的な凹凸が形成されることを報告している。このように、紫外レーザーを用いた高分子表面の加工は、精度良く高速で処理することができ、さらに、照射条件を制御することで照射樹脂表面の構造特性や機能性を向上させることができるため、多彩な表面反応を制御良く行うことが可能である。しかしながら、彼らはそのエッチングの工業的な有用性、活用策については何等の提案も行っていない。

また、レーザーを用いためっき加工については、すでに前田らの報告があるが(前田重義、化学と工業、vol. 42, 436 (1989).), 照射レーザーは近赤外光レーザーであるNd<sup>+</sup>:YAGレーザーや可視光レーザーであるアルゴンイオンレーザーに限定されており、基板も金属材料だけである。さらに、レーザー照射による反応加速の原理も、レーザー照射に伴う金属基板表面の局所加熱による熱的な反応促進であり、金属材料に比べ耐熱性に劣る高分子材料への応用の可能

- 3 -

紫外レーザー照射によって高分子表面の表面電位は、正または負に大きく変化する。この変化に対応して、照射表面が負に変化した場合には正の電荷を有する金属触媒のイオン、コロイドを用いることで選択的に照射表面だけの活性化を行うことができる。また、正に変化した場合には負の電荷を有する金属触媒のコロイドを用いばよい。また、表面電位の变化については市販の表面電位測定装置によって容易に測定することができる。これら表面活性化を行った高分子成形品に対して通常の銅やニッケルの無電解めっきを行うことで、希望する部分だけに金属膜を無電解めっきすることが可能になる。さらに、ポリマーの種類によってはレーザー照射部位にミクロンオーダーの安定な微細構造が形成される場合があり、これら微細構造の形成によってめっき膜の高分子表面へのアンカー効果(くさび効果)が起こり、さらに密着性の良いめっき膜を作製することができる。

また、本発明は、高分子フィルムの改質したい部位に相当するマスク(金属板製パターンなど)

作については何等も述べられていない。

#### (発明の概要)

本発明は、高分子成形品の光加工法に関して、紫外レーザーを照射することで、光加工法の優れた特性を低下させることなく、光照射部分に選択的に堅固な無電解めっき膜を作製するものである。これにより、合成樹脂成形品の光めっき加工をより効果的に行うことができる。

S. ラザレは、上記の報文において、この紫外レーザーによる高分子表面のエッチングは、その表面状態を観察するのに迅速で簡便な方法であるとしている。しかし、本法の工業的な有用性、活用策には何等の提案も行っていない。本発明者等は、この紫外レーザー高分子エッチング法について鋭意研究を重ねた結果、紫外レーザー照射によって高分子表面の表面電位が変化していること、及び、電位変化に対応して適切な金属触媒付与を行うことで照射表面への選択的な触媒吸着が可能であることを見出し、この知見に基づいて本発明をなすにいたった。

- 4 -

通過させたレーザービームを照射することで、希望する照射部分のみに、めっき加工を行うことが可能である。エキシマレーザーのビームは、ヘリウム-ネオンレーザー、アルゴン及びクリプトンイオンレーザーやNd<sup>+</sup>:YAGレーザー等の他のレーザーのビームと比較して、ビーム形状は大きく、ビームを走査させ、任意の形状の改質すべき部位を照射することで、大面積化にも容易に対応できる。特に、本発明では、紫外レーザーによる非熱的な光化学反応により、高分子化合物が反応するので、照射部位以外の周辺には何等の熱的損傷を伴わず、かつ、レーザーにより切削された断片は、周囲には付着していないため、極めて効果的に無電解めっき処理を行うことができる。

本発明におけるレーザーとしては、紫外レーザーが適しており、特に好適には、XeF (351 nm), XeCl (308 nm), KrF (248 nm), ArF (193 nm) あるいはF<sub>2</sub> (157 nm) エキシマレーザーである。また、Nd<sup>+</sup>:YAG、色素レーザー、Krイオンレーザー

- 5 -

- 6 -

二、Arイオンレーザーあるいは銅蒸気レーザーの基本発振波長光を非線形光学素子などにより、紫外光領域のレーザーに変換したものも有効である。レーザーのフルエンスとしては、素材により異なるが、約 $0.1 \text{ mJ/cm}^2$ /パルス以上の高輝度レーザーが望ましい。

なお、本発明において、対象となる合成樹脂は、非晶性、結晶性、芳香族系、非芳香族系のいずれにおいてもよく、例えば、ポリフェニレンサルファイド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルイミド、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリイミド、ポリエステル、ポリオレフィン、ポリアクリレート、ポリ塩化ビニル、ポリ四フッ素化エチレン、ポリフッ素化ビニリデン、ポリ三フッ素化塩化エチレン及びエポキシ樹脂のいずれかか、これらの共縮重合物か、または、これらの混合物からなる合成樹脂である。

#### 〔実施例〕

次に本発明を実施例によりさらに詳細に説明する。

- 7 -

ハ、めっきを行ったところ照射部分に選択的な、かつ、密着性の高い良好な無電解めっき膜が得られた。

#### 実施例 3

ポリイミドフィルムに、エキシマレーザー（ArF, KrF, XeCl, XeFレーザー）を1～100パルス照射し、表面の電位を変化させた後、負に帯電させたパラジウムコロイド水溶液に浸漬し、金属触媒を照射面に選択的に付着させた。さらに、この触媒活性化フィルムに対して銅またはニッケルの無電解めっきを行ったところ照射部分に選択的な、かつ、密着性の高い良好な無電解めっき膜が得られた。

#### 実施例 4

フッ素含有高分子（ポリ四フッ素化塩化エチレン、ポリフッ素化ビニリデン）のフィルムに、エキシマレーザー（ArF, KrF, XeCl, XeFレーザー）を1～100パルス照射し、表面の電位を変化させた後、塩化すず（II）水溶液（塩酸含有）および塩化パラジウム水溶液に浸漬

#### 実施例 1

ポリエステル（ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート）のフィルムおよび繊維に、エキシマレーザー（ArF, KrF, XeCl, XeFレーザー）を1～100パルス照射し、表面の電位を変化させた後、塩化すず（II）水溶液（塩酸含有）および塩化パラジウム水溶液に浸漬し、金属触媒を照射面に付着させた。さらに、この触媒活性化フィルムに対して銅またはニッケルの無電解めっきを行ったところ照射部分に密着性の高い良好な無電解めっき膜が得られた。

#### 実施例 2

ポリエステル（ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート）のフィルムおよび繊維に、エキシマレーザー（ArF, KrF, XeCl, XeFレーザー）を1～100パルス照射し、表面の電位を変化させた後、負に帯電させたパラジウムコロイド水溶液に浸漬し、金属触媒を照射面に選択的に付着させた。さらに、この触媒活性化フィルムに対して銅またはニッケルの無電

- 8 -

ニ、金属触媒を照射面に付着させた。さらに、この触媒活性化フィルムに対して銅またはニッケルの無電解めっきを行ったところ照射部分に選択的に密着性の高い良好な無電解めっき膜が得られた。

#### 実施例 5

ポリフェニレンサルファイド、ポリスルホン、およびポリエーテルスルホンのフィルムに、エキシマレーザー（ArF, KrF, XeClレーザー）を1～100パルス照射し、表面の電位を変化させた後、正に帯電させたパラジウムコロイド水溶液に浸漬し、金属触媒を照射面に選択的に付着させた。さらに、この触媒活性化フィルムに対して銅またはニッケルの無電解めっきを行ったところ照射部分に選択的な、かつ、密着性の高い良好な無電解めっき膜が得られた。

#### 実施例 6

ポリエチレン、ポリメチルメタクリレート、ポリ塩化ビニルおよび、エポキシ樹脂のフィルムに、エキシマレーザー（ArF, KrF, XeClレーザー）を1～100パルス照射し、表面の電位

を变化させた後、塩化すず(Ⅱ)水溶液(塩酸含有)および塩化パラジウム水溶液に浸漬し、金属触媒を照射面に付着させた。さらに、この触媒活性化フィルムに対して銅またはニッケルの無電解めっきを行ったところ照射部分に密着性の高い良好な無電解めっき膜が得られた。

## 実施例 7

ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルイミドフィルムに、エキシマレーザー(ArF, KrF, XeCl, XeFレーザー)を1~100パルス照射し、表面の電位を変化させた後、負に帯電させたパラジウムコロイド水溶液に浸漬し、金属触媒を照射面に選択的に付着させた。さらに、この触媒活性化フィルムに対して銅またはニッケルの無電解めっきを行ったところ照射部分に選択的な、かつ、密着性の高い良好な無電解めっき膜が得られた。

特許出願人 工業技術院長 杉 浦 賢

指定代理人 工業技術院化学技術研究所

平石 次

